

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/007448 A1

not Sk

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 207/38,
A01N 43/36

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006980

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juli 2003 (01.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 31 333.4 11. Juli 2002 (11.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGE-
SELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789
Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HIMMLER, Thomas
[DE/DE]; Schöne Aussicht 1B, 51519 Odenthal (DE).
FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 23, 40789
Monheim (DE). GALLENKAMP, Bernd [DE/DE];
Paul-Ehrlich-Str. 13, 42113 Wuppertal (DE). KNOPS,
Hans-Joachim [DE/DE]; Köpenicker Str. 35, 40789
Monheim (DE). MULDER, Lubbertus [NL/DE]; Auf
dem Gellenkamp 44, 58135 Hagen (DE). LANTZSCH,
Reinhard [DE/DE]; Am Buschhäuschen 51, 42115
Wuppertal (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unter-
büschhof 15, 42799 Leichlingen (DE). KONZE, Jörg
[DE/DE]; Magazinstr. 61, 51147 Köln (DE). NAUEN,

Ralf [DE/DE]; Dechant-Miebach-Weg 43, 40764 Langen-
feld (DE). MALSAM, Olga [DE/DE]; Berghovenstr.
67, 53227 Bonn (DE). ARNOLD, Christian [DE/DE];
Grimmersdorfer Weg 11, 53343 Wachtberg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE
AKTIENGESELLSCHAFT; Law and Patents, Patents
and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

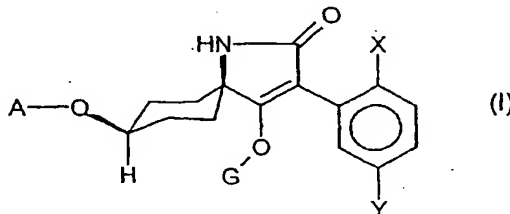
Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CIS-ALKOXY-SUBSTITUTED SPIROCYCLIC 1-H-PYRROLIDINE-2,4-DIONE DERIVATIVES SERVING AS
PESTICIDES

(54) Bezeichnung: CIS-ALKOXYSUBSTITUIERTE SPIROCYCLISCHE 1-H-PYRROLIDIN-2,4-DION-DERIVATE ALS
SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL



(57) Abstract: The invention relates to novel cis-alkoxy-substituted spirocyclic 1-H-pyrrolidine-2,4-dione derivatives of formula
(I), in which A, G, X and Y have the meanings as cited in the description, to a number of methods for producing these derivatives
and to their use as pesticides.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue cis-alkoxysubstituierte spirocyclische 1-H-Pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der
Formel (I) in welcher A, G, X und Y die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, mehrere Verfahren zur ihrer Herstellung
und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/007448 A1

LEH 36 137



DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

CIS-ALKOXYSUBSTITUIERTE SPIROCYCLISCHE 1-H-PYRROLIDIN-2,4-DION-DERIVATE ALS
SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

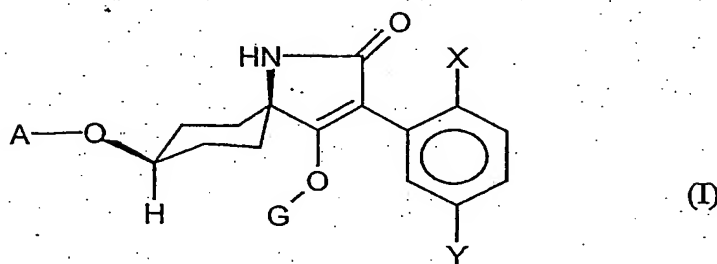
Die vorliegende Erfindung betrifft neue cis-alkoxysubstituierte spirocyclische 1-H-
5 Pyrrolidin-2,4-dion-Derivate, mehrere Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre
Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Alkoxysubstituierte spirocyclische 1-H-Pyrrolidin-2,4-dion-Derivate mit akarizider,
insektizider und herbizider Wirkung sind bekannt:

10 EP-A 596 298, WO 95/26954, WO 95/20572, EP-A 668 267, WO 96/25395, WO
96/35664, WO 97/01535, WO 97/02243, WO 97/36868, WO 98/05638, WO
99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/23354, WO 01/74770.

Bedingt durch die Herstellungsverfahren fallen die bekannten Verbindungen in Form
15 von cis/trans Isomerengemischen an, deren cis/trans Verhältnisse schwankend sind.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)



20 gefunden, in welcher

X für Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy steht,

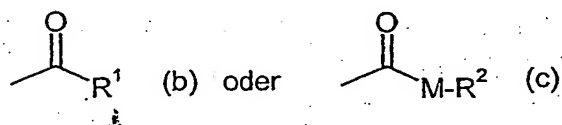
Y für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy
25 steht,

wobei nur einer der Reste X oder Y für Halogenalkyl oder Halogenalkoxy stehen darf,

A für C₁-C₆-Alkyl steht,

5

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



10

steht,

worin

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

20

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl oder für Thienyl steht,

25

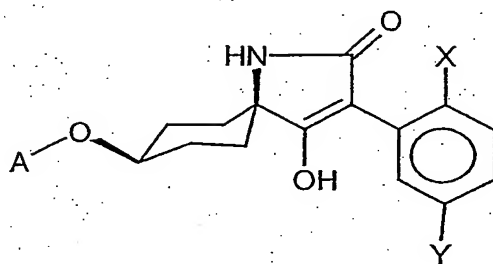
R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,

- 3 -

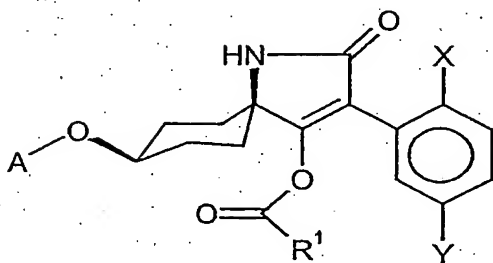
für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht.

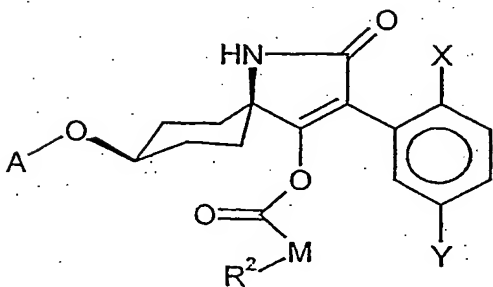
Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b) und (c) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-a) bis (I-c) (cis-Isomer):



(I-a),



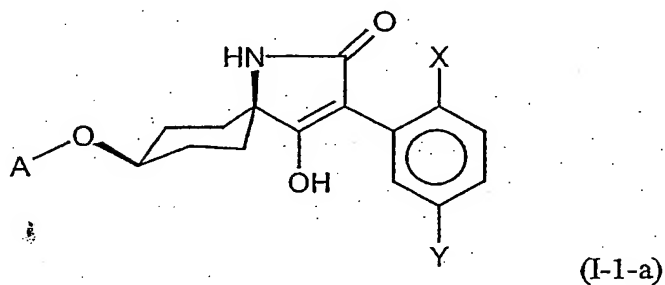
(I-b),



(I-c).

Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

(A) Man erhält Verbindungen der Formel (I-1-a)



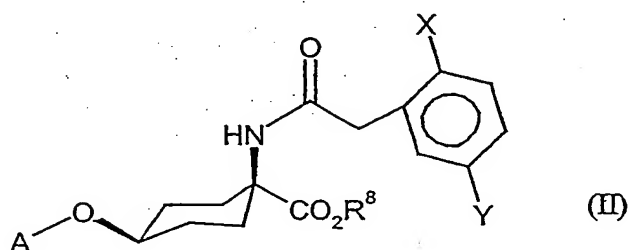
in welcher

A, X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

wenn man

Verbindungen der Formel (II)



in welcher

A, X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

und

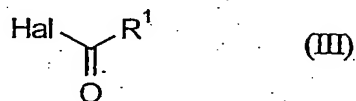
R^8 für Alkyl (bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

5 Außerdem wurde gefunden,

(B) dass man die Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, R¹,
X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, X und Y die oben
10 angegebenen Bedeutungen haben,

α) mit Säurehalogeniden der Formel (III)



15 in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

20

oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV)

25



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt;

- 5 (C) dass man die Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, R², M, X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

10 mit Chlofameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V)



in welcher

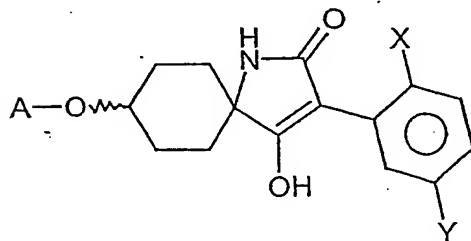
15

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt;

20

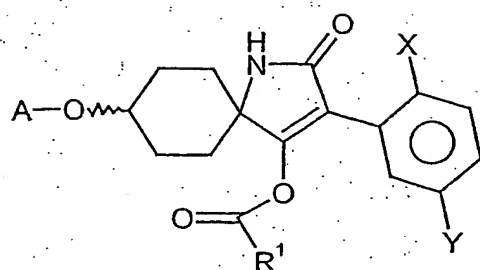
- (D) dass man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-a) bis (I-c) erhält, wenn man cis/trans Isomerengemische der Formeln (I-a') bis (I-c') beispielsweise bekannt aus WO 98/05638 oder WO 01/74770



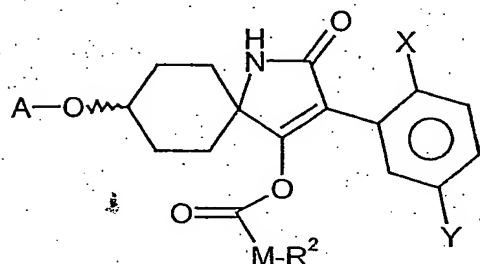
(I-a')

25

- 7 -



(I-b')



(I-c')

in welchen

5 A, X, Y, M, R¹ und R² die oben genannte Bedeutung haben mit physikalischen Trennprozessen wie beispielsweise durch Säulenchromatographie oder fraktionierte Kristallisation trennt.

10 (E) Weiterhin wurde gefunden, dass man Verbindungen der Formel (I-a) erhält, wenn man Verbindungen der Formeln (I-b) oder (I-c), in welchen A, M, X, Y, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben, beispielsweise mit wässrigen Basen hydrolysiert und anschließend ansäuert.

15 Weiterhin wurde gefunden, dass die neuen Verbindungen der Formel (I) eine gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide und/oder Akarizide aufweisen und darüber hinaus häufig sehr gut pflanzenverträglich, insbesondere gegenüber Kulturpflanzen, sind.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im Folgenden erläutert:

X steht bevorzugt für Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy,

Y steht bevorzugt für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methoxy, Methyl, Ethyl, Propyl, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy,

wobei nur einer der Reste X oder Y für Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen darf,

A steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl,

G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



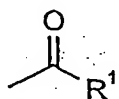
in welchen

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

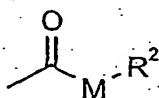
R¹ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl oder für Thienyl,

- R^2 steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_{16} -Alkyl, C_2 - C_{16} -Alkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl oder Poly- C_1 - C_6 -alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl,
- 5 für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_7 -Cycloalkyl oder
- für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl oder C_1 - C_3 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- 10
- X steht besonders bevorzugt für Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Difluormethoxy,
- 15 Y steht besonders bevorzugt für Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy,
- wobei nur einer der Reste X oder Y für Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Difluormethoxy stehen darf,
- 20 A steht besonders bevorzugt für C_1 - C_4 -Alkyl,
- G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



(b),



(c),

25

in welchen

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5 R¹ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Methyl, oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt ist,

10 für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder für Thienyl,

R² steht besonders bevorzugt für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, für C₅-C₆-Cycloalkyl,

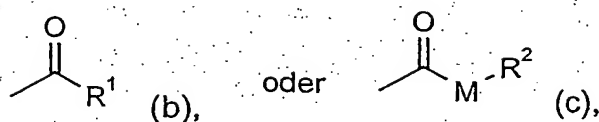
15 für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

20 X steht ganz besonders bevorzugt für Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl, (hervorgehoben für Chlor, Brom oder Methyl),

Y steht ganz besonders bevorzugt für Chlor, Brom oder Methyl, (hervorgehoben für Methyl),

25 A steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Isobutyl, (hervorgehoben für Methyl oder Ethyl),

G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



M für Sauerstoff oder Schwefel steht, (hervorgehoben für Sauerstoff),

5 R^1 steht ganz besonders bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_2 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_2 -Alkylthio- C_1 - C_2 -alkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

10 für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder für Thienyl,

15 R^2 steht ganz besonders bevorzugt für C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy- C_2 - C_3 -alkyl,

für Cyclopentyl oder Cyclohexyl

20 oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen
25 Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

5 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

10 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

15 Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

20 Im Einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-a) genannt:

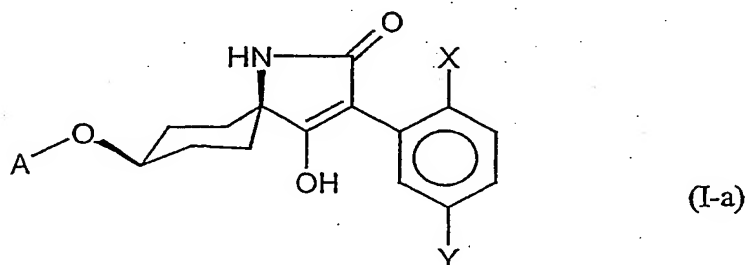


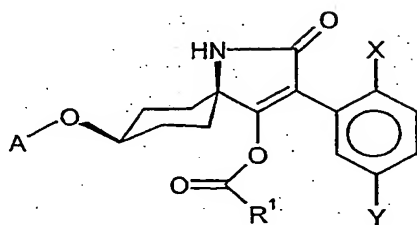
Tabelle 1A = CH₃

X	Y
CH ₃	CH ₃
Cl	CH ₃
CH ₃	Cl
Br	CH ₃
CH ₃	Br

Tabelle 2A = C₂H₅

X	Y
CH ₃	CH ₃
Cl	CH ₃
CH ₃	Cl
Br	CH ₃
CH ₃	Br

5

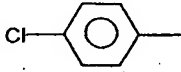



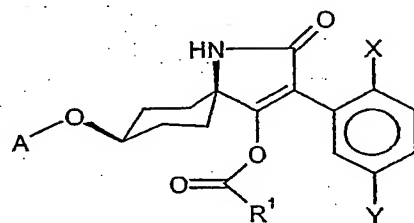
(I-b)

Tabelle 3A = CH₃

X	Y	R ¹
CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉

- 14 -

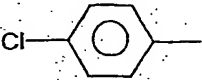
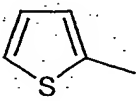
X	Y	R ¹
CH ₃	CH ₃	s-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	c-C ₃ H ₅
CH ₃	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂
CH ₃	CH ₃	
CH ₃	CH ₃	

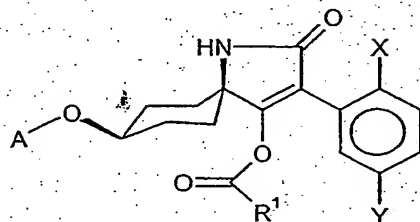


(I-b)

Tabelle 4 A = CH₃

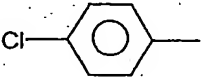
X	Y	R ¹
Br	CH ₃	CH ₃
Br	CH ₃	C ₂ H ₅
Br	CH ₃	C ₃ H ₇
Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇
Br	CH ₃	C ₄ H ₉
Br	CH ₃	i-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	s-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	t-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	c-C ₃ H ₅
Br	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂

X	Y	R ¹
Br	CH ₃	
Br	CH ₃	

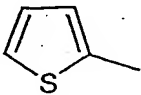


(I-b)

Tabelle 5 A = CH₃

X	Y	R ¹
CH ₃	Br	CH ₃
CH ₃	Br	C ₂ H ₅
CH ₃	Br	C ₃ H ₇
CH ₃	Br	i-C ₃ H ₇
CH ₃	Br	C ₄ H ₉
CH ₃	Br	i-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	s-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	t-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	c-C ₃ H ₅
CH ₃	Br	H ₅ C ₂ -O-CH ₂
CH ₃	Br	

- 16 -

X	Y	R ¹
CH ₃	Br	

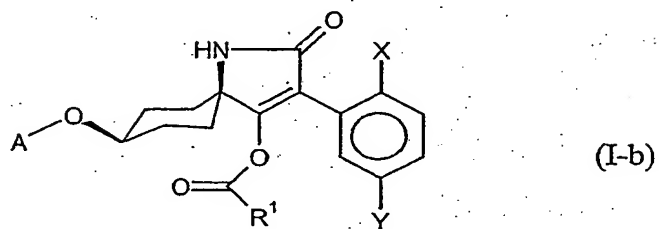
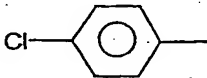
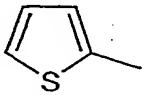
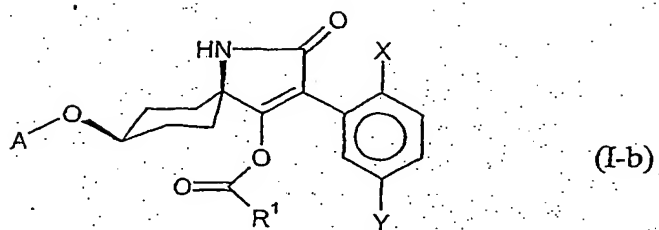


Tabelle 6 A = CH₃

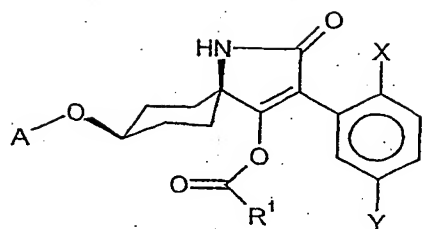
X	Y	R ¹
Cl	CH ₃	CH ₃
Cl	CH ₃	C ₂ H ₅
Cl	CH ₃	C ₃ H ₇
Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇
Cl	CH ₃	C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	c-C ₃ H ₅
Cl	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂
Cl	CH ₃	
Cl	CH ₃	

- 17 -

Tabelle 7 A = CH₃

X	Y	R ¹
CH ₃	Cl	CH ₃
CH ₃	Cl	C ₂ H ₅
CH ₃	Cl	C ₃ H ₇
CH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇
CH ₃	Cl	C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	i-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	s-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	t-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	c-C ₃ H ₅
CH ₃	Cl	H ₅ C ₂ -O-CH ₂
CH ₃	Cl	
CH ₃	Cl	

- 18 -



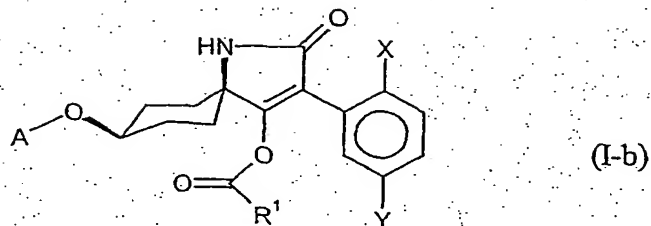
(I-b)

Tabelle 8A = C₂H₅

5

X	Y	R ¹
CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	s-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	c-C ₃ H ₅
CH ₃	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂
CH ₃	CH ₃	
CH ₃	CH ₃	

- 19 -

Tabelle 9 A = C₂H₅

5

X	Y	R ¹
Br	CH ₃	CH ₃
Br	CH ₃	C ₂ H ₅
Br	CH ₃	C ₃ H ₇
Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇
Br	CH ₃	C ₄ H ₉
Br	CH ₃	i-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	s-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	t-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	c-C ₃ H ₅
Br	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂
Br	CH ₃	
Br	CH ₃	

- 20 -

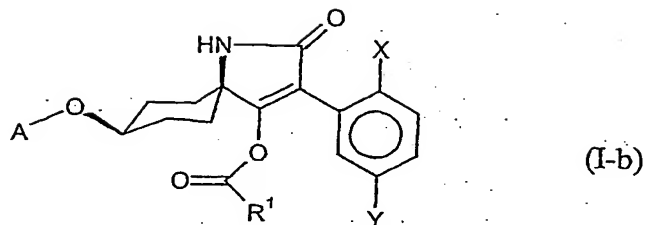


Tabelle 10 A = C₂H₅

X	Y	R ¹
CH ₃	Br	CH ₃
CH ₃	Br	C ₂ H ₅
CH ₃	Br	C ₃ H ₇
CH ₃	Br	i-C ₃ H ₇
CH ₃	Br	C ₄ H ₉
CH ₃	Br	i-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	s-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	t-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	c-C ₃ H ₅
CH ₃	Br	H ₅ C ₂ -O-CH ₂
CH ₃	Br	
CH ₃	Br	

- 21 -

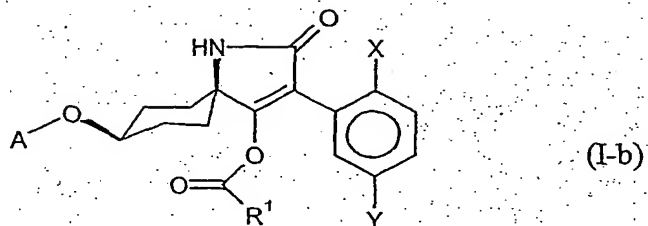


Tabelle 11 $A = C_2H_5$

X	Y	R ¹
Cl	CH ₃	CH ₃
Cl	CH ₃	C ₂ H ₅
Cl	CH ₃	C ₃ H ₇
Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇
Cl	CH ₃	C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	c-C ₃ H ₅
Cl	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂
Cl	CH ₃	
Cl	CH ₃	

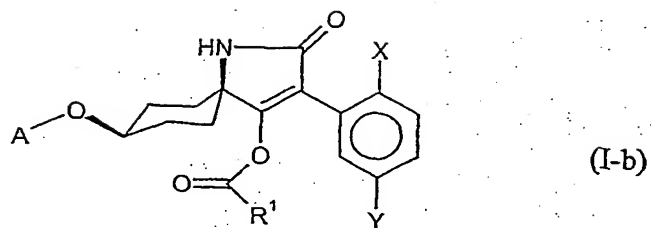


Tabelle 12 A = C₂H₅

5

X	Y	R ¹
CH ₃	Cl	CH ₃
CH ₃	Cl	C ₂ H ₅
CH ₃	Cl	C ₃ H ₇
CH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇
CH ₃	Cl	C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	i-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	s-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	t-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	c-C ₃ H ₅
CH ₃	Cl	H ₅ C ₂ -O-CH ₂
CH ₃	Cl	
CH ₃	Cl	

- 23 -

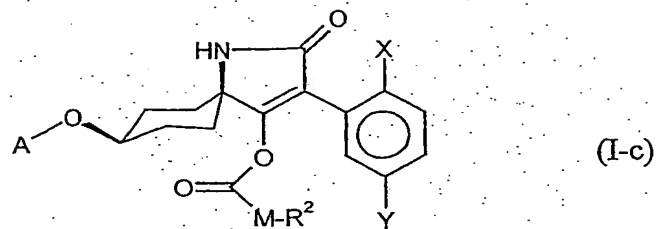


Tabelle 13 A = CH₃ M = O

5

X	Y	R ²
CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	s-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅

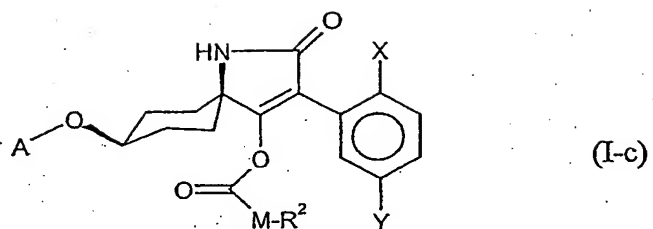


Tabelle 14 A = CH₃ M = O

5

X	Y	R ²
Br	CH ₃	CH ₃
Br	CH ₃	C ₂ H ₅
Br	CH ₃	C ₃ H ₇
Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇
Br	CH ₃	C ₄ H ₉
Br	CH ₃	i-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	s-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	t-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
Br	CH ₃	C ₆ H ₅

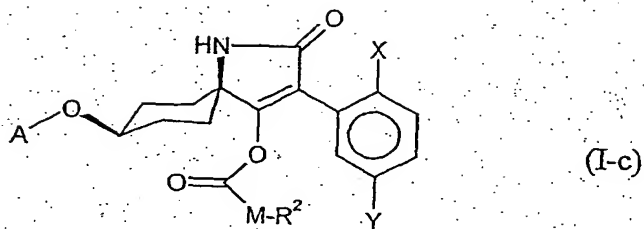


Tabelle 15 $A = CH_3$ $M = O$

X	Y	R ²
CH ₃	Br	CH ₃
CH ₃	Br	C ₂ H ₅
CH ₃	Br	C ₃ H ₇
CH ₃	Br	i-C ₃ H ₇
CH ₃	Br	C ₄ H ₉
CH ₃	Br	i-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	s-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	t-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	CH ₂ -C ₆ H ₅
CH ₃	Br	C ₆ H ₅

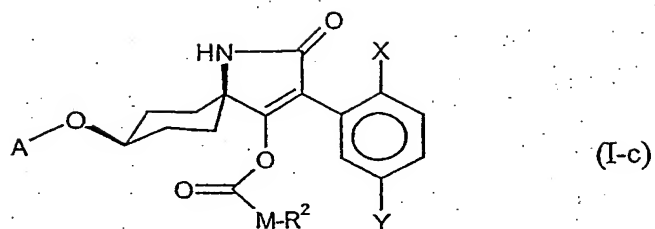


Tabelle 16 A = CH₃ M = O

X	Y	R ²
Cl	CH ₃	CH ₃
Cl	CH ₃	C ₂ H ₅
Cl	CH ₃	C ₃ H ₇
Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇
Cl	CH ₃	C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
Cl	CH ₃	C ₆ H ₅

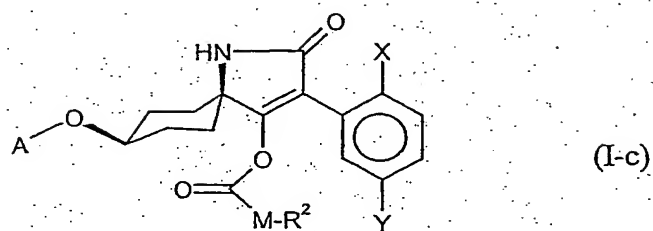


Tabelle 17 A = CH₃ M = O

X	Y	R ²
CH ₃	Cl	CH ₃
CH ₃	Cl	C ₂ H ₅
CH ₃	Cl	C ₃ H ₇
CH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇
CH ₃	Cl	C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	i-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	s-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	t-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	CH ₂ -C ₆ H ₅
CH ₃	Cl	C ₆ H ₅

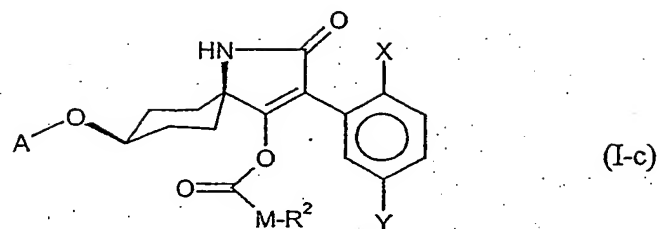


Tabelle 18 $A = C_2H_5$ $M = O$

5

X	Y	R ²
CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	s-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅

- 29 -

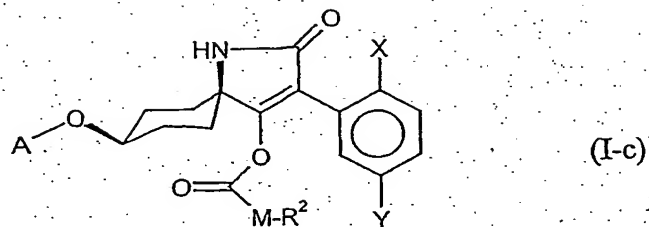
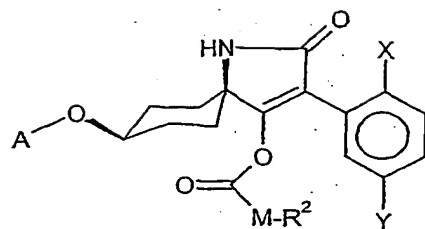


Tabelle 19 $A = C_2H_5$ $M = O$

X	Y	R ²
Br	CH ₃	CH ₃
Br	CH ₃	C ₂ H ₅
Br	CH ₃	C ₃ H ₇
Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇
Br	CH ₃	C ₄ H ₉
Br	CH ₃	i-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	s-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	t-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
Br	CH ₃	C ₆ H ₅

- 30 -



(I-c)

Tabelle 20 $A = C_2H_5$ $M = O$

5

X	Y	R ²
CH ₃	Br	CH ₃
CH ₃	Br	C ₂ H ₅
CH ₃	Br	C ₃ H ₇
CH ₃	Br	i-C ₃ H ₇
CH ₃	Br	C ₄ H ₉
CH ₃	Br	i-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	s-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	t-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	CH ₂ -C ₆ H ₅
CH ₃	Br	C ₆ H ₅

- 31 -

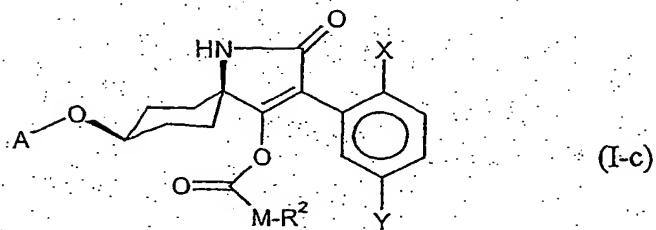
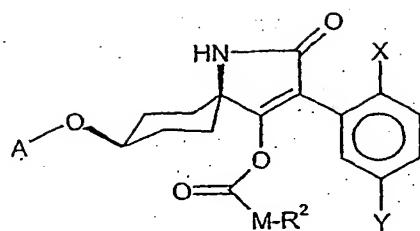


Tabelle 21 $A = C_2H_5$ $M = O$

X	Y	R ²
Cl	CH ₃	CH ₃
Cl	CH ₃	C ₂ H ₅
Cl	CH ₃	C ₃ H ₇
Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇
Cl	CH ₃	C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
Cl	CH ₃	C ₆ H ₅

- 32 -



(I-c)

Tabelle 22 $A = C_2H_5$ $M = O$

5

X	Y	R ²
CH ₃	Cl	CH ₃
CH ₃	Cl	C ₂ H ₅
CH ₃	Cl	C ₃ H ₇
CH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇
CH ₃	Cl	C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	i-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	s-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	t-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	CH ₂ -C ₆ H ₅
CH ₃	Cl	C ₆ H ₅

- 33 -

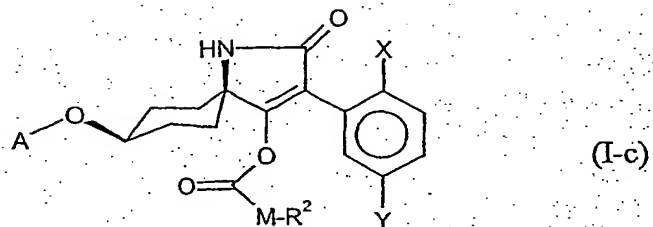
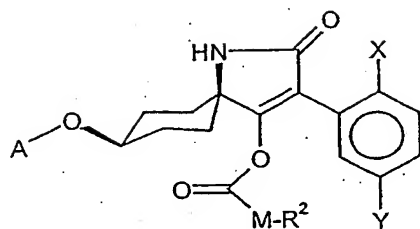


Tabelle 23 A = CH₃ M = S

5.

X	Y	R ²
CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	s-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅



(I-c)

Tabelle 24 A = CH₃ M = S

5

X	Y	R ²
Br	CH ₃	CH ₃
Br	CH ₃	C ₂ H ₅
Br	CH ₃	C ₃ H ₇
Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇
Br	CH ₃	C ₄ H ₉
Br	CH ₃	i-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	s-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	t-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
Br	CH ₃	C ₆ H ₅

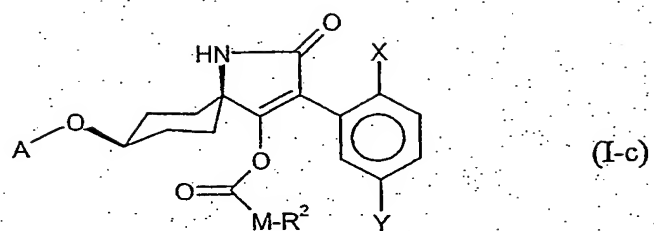
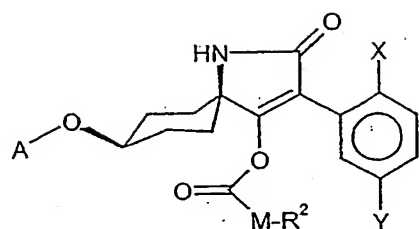


Tabelle 25 A = CH₃ M = S

5

X	Y	R ²
CH ₃	Br	CH ₃
CH ₃	Br	C ₂ H ₅
CH ₃	Br	C ₃ H ₇
CH ₃	Br	i-C ₃ H ₇
CH ₃	Br	C ₄ H ₉
CH ₃	Br	i-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	s-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	t-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	CH ₂ -C ₆ H ₅
CH ₃	Br	C ₆ H ₅

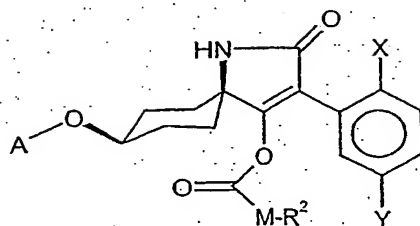


(I-c)

Tabelle 26 A = CH₃ M = S

X	Y	R ²
Cl	CH ₃	CH ₃
Cl	CH ₃	C ₂ H ₅
Cl	CH ₃	C ₃ H ₇
Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇
Cl	CH ₃	C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
Cl	CH ₃	C ₆ H ₅

- 37 -

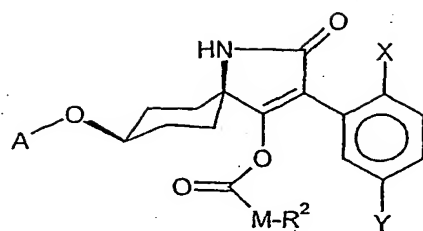


(I-c)

Tabelle 27 A = CH₃ M = S

5

X	Y	R ²
CH ₃	Cl	CH ₃
CH ₃	Cl	C ₂ H ₅
CH ₃	Cl	C ₃ H ₇
CH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇
CH ₃	Cl	C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	i-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	s-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	t-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	CH ₂ -C ₆ H ₅
CH ₃	Cl	C ₆ H ₅



(I-c)

Tabelle 28 $A = C_2H_5$ $M = S$

5

X	Y	R ²
CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	s-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅

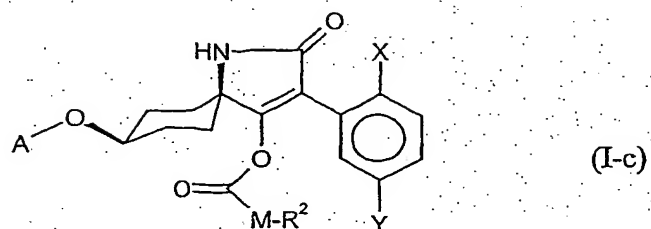
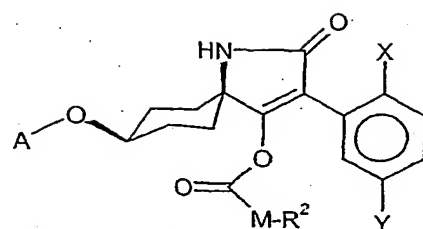


Tabelle 29 $A = C_2H_5$ $M = S$

5.

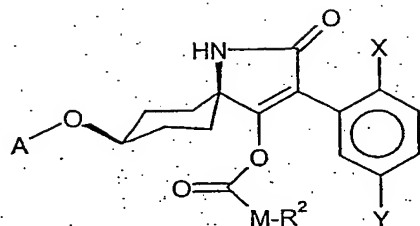
X	Y	R ²
Br	CH ₃	CH ₃
Br	CH ₃	C ₂ H ₅
Br	CH ₃	C ₃ H ₇
Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇
Br	CH ₃	C ₄ H ₉
Br	CH ₃	i-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	s-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	t-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
Br	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
Br	CH ₃	C ₆ H ₅



(I-c)

Tabelle 30 $A = C_2H_5$ $M = S$

X	Y	R ²
CH ₃	Br	CH ₃
CH ₃	Br	C ₂ H ₅
CH ₃	Br	C ₃ H ₇
CH ₃	Br	i-C ₃ H ₇
CH ₃	Br	C ₄ H ₉
CH ₃	Br	i-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	s-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	t-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	Br	CH ₂ -C ₆ H ₅
CH ₃	Br	C ₆ H ₅



(I-c)

Tabelle 31 $A = C_2H_5$ $M = S$

5

X	Y	R ²
Cl	CH ₃	CH ₃
Cl	CH ₃	C ₂ H ₅
Cl	CH ₃	C ₃ H ₇
Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇
Cl	CH ₃	C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
Cl	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
Cl	CH ₃	C ₆ H ₅

- 42 -

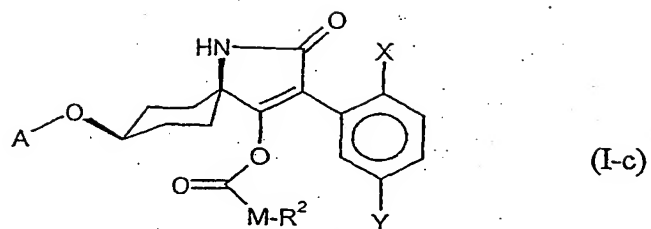


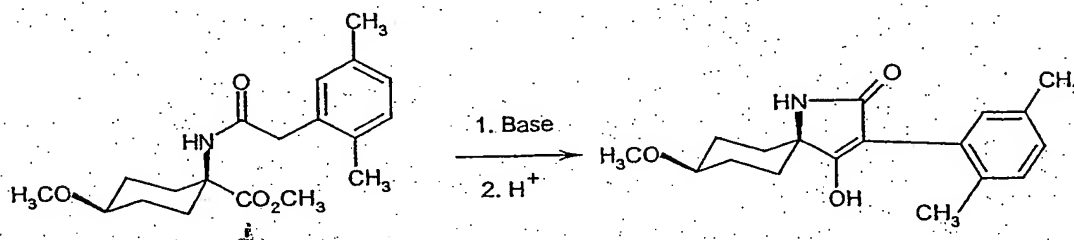
Tabelle 32 $A = C_2H_5$ $M = S$

5

X	Y	R ²
CH ₃	Cl	CH ₃
CH ₃	Cl	C ₂ H ₅
CH ₃	Cl	C ₃ H ₇
CH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇
CH ₃	Cl	C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	i-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	s-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	t-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
CH ₃	Cl	CH ₂ -C ₆ H ₅
CH ₃	Cl	C ₆ H ₅

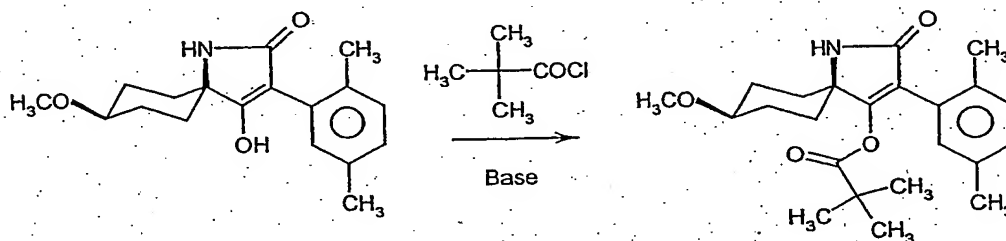
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A) cis-N-[(2,5-Dimethyl)-phenylacetyl]-1-amino-4-methoxy-cyclohexan-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5



Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (B- α) cis-3-[(2,5-Dimethyl)-phenyl]-5,5-(3-methoxy)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

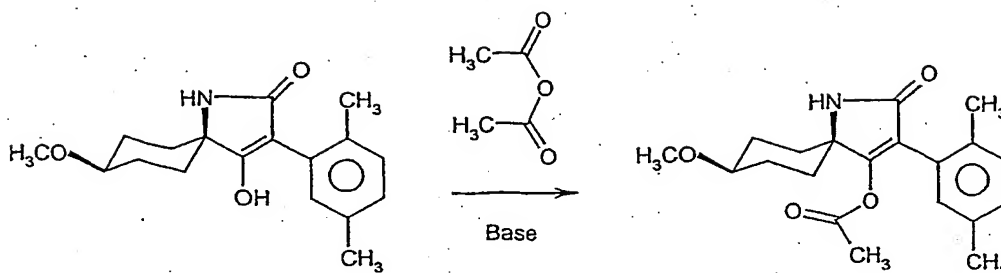
10



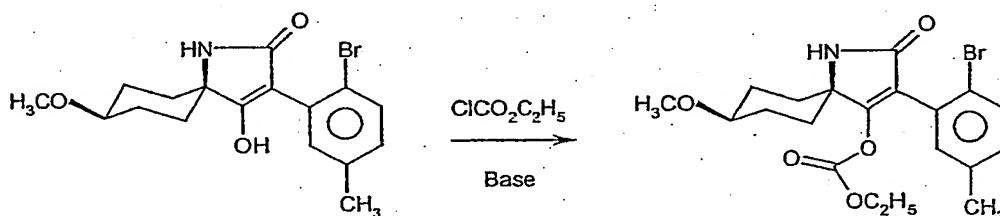
15

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (B- β) cis-3-[(2,5-Dimethyl)-phenyl]-5,5-(3-methoxy)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

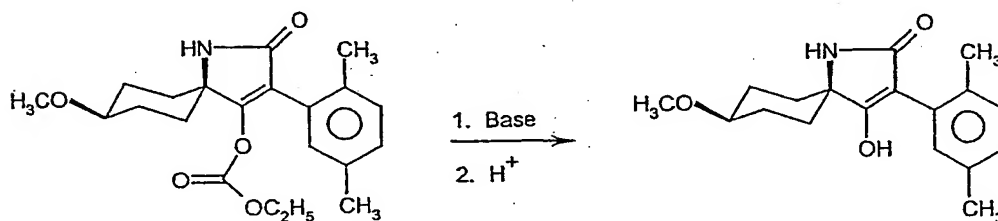
- 44 -



- Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (C) cis-3-[(2-Brom-5-methyl)-phenyl]-5,5-(3-methoxy)-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Chlorameisensäure-ethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

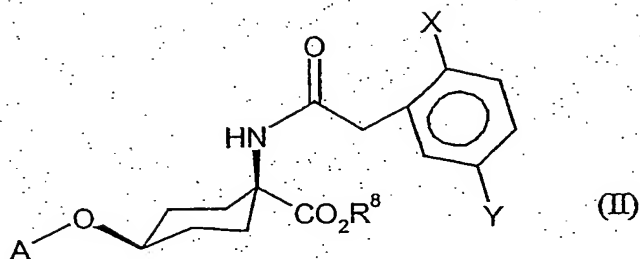


- Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) cis-3-[(2,5-Dimethyl)-phenyl]-5,5-(3-methoxy)-pentamethylen-4-ethoxycarbonyl- Δ^3 -pyrrolin-2-on und wässrige Basen als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

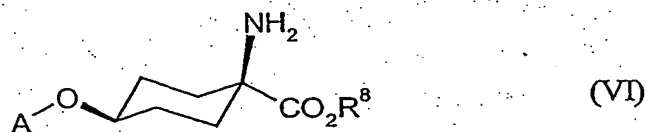
- 45 -



in welcher

- 5 A, X, Y und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
sind neu.

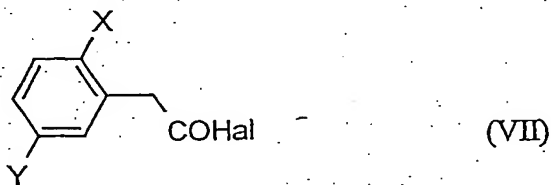
10 Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man cis-Aminosäurederivate der Formel (VI)



in welcher

- 15 A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (VII)



20

in welcher

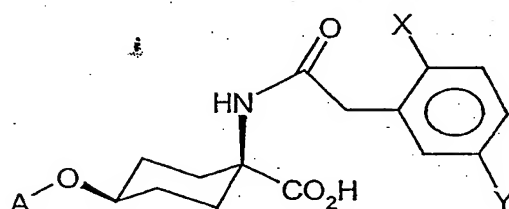
X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben und

- 46 -

Hal für Chlor oder Brom steht,

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968)

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (VIII)



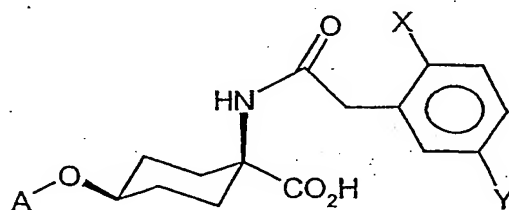
(VIII)

in welcher

A, X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben,

verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (VIII)

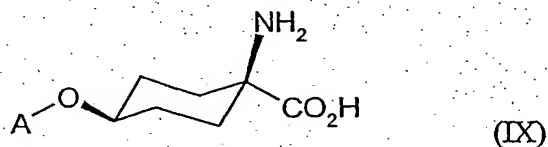


(VIII)

in welcher

A, X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben,
sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (VIII), wenn man cis-Aminosäuren der Formel (IX)



5 in welcher

A die oben angegebenen Bedeutungen hat,

mit substituierten Phenylelessigsäurehalogeniden der Formel (VII)

10



in welcher

15 X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

20 nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Die Verbindungen der Formel (VII) sind bekannt (WO 98/05638, WO 01/74770) oder lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

25 Die Verbindungen der Formeln (VI) und (IX) sind bekannt (WO 02/02532) oder lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B) und (C) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (III), Carbonsäureanhydride der Formel (IV) und Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (V) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, X, Y und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponente der Formel (II) und die deprotonierende Base im Allgemeinen in äquimolaren bis etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B α) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a), mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B- α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zulässt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethylanilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B α) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (B β) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I-a) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuss eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (B β) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

- 5 Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

- 10 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B β) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im Allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- 15 Im Allgemeinen geht man so vor, dass man Verdünnungsmittel und im Überschuss vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

- 20 Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioletern der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

- 25 Als Säurebindemittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat
30 sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethioestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, außerdem Nitrile wie Acetonitril und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen -20°C und $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und 70°C .

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester der Formel (V) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im Allgemeinen geht man so vor, dass man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-b) oder gegebenenfalls (I-c) in Gegenwart eines Lösungsmittels und in Gegenwart einer Base in wässrigem Medium hydrolysiert und anschließend mit Säuren ansäuert.

Beim Herstellungsverfahren (E) setzt man pro Mol der Ausgangsverbindungen der Formel (I-b) mit ca. 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 3 Mol Base bei 0 bis 150°C, vorzugsweise 20° bis 80°C um.

5

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle mit Wasser gut mischbaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Alkohole, Ether, Amide, Sulfone oder Sulfoxide.

10

Vorzugsweise werden Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Sulfolan oder Dimethylsulfoxid eingesetzt.

15

Zum Ansäuern wurden vorzugsweise als anorganische Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure und als organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder Sulfonsäuren verwendet.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, dass man cis/trans Isomerengemische der Formeln (I-b') oder (I-c') durch chromatographische Methoden, vorzugsweise durch Säulenchromatographie an Kieselgel trennt.

25

Beim Herstellungsverfahren (D) setzt man pro Gramm Ausgangsverbindung ca. 10 g bis 200 g, bevorzugt 50 bis 100 g Kieselgel ein.

Als Elutionsmittel dienen Laufmittelgemische unterschiedlicher Polarität. Bevorzugt sind Laufmittelgemische aus halogenierten Kohlenwasserstoffen in Kombination mit Ketonen, Estern oder Alkoholen.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist auch möglich bei höheren Drücken wie sie z.B. bei einer Auftrennung mit Hilfe von MPLC- oder HPLC-Anlagen auftreten zu arbeiten.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Grylotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp..

5 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella accidentalis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

10 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

15

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.

20

25

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes*

30

chrysocephala, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*,
Anthonomus spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*,
Ceuthorrhynchus assimilis, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp.,
Anthrenus spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus*
5 *hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp.,
Conoderus spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra*
zealandica, *Lissorhoptrus oryzophilus*.

10 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp.,
Monomorium pharaonis, *Vespa* spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp.,
Drosophila melanogaster, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*,
Lucilia spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp.,
15 *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio*
hortulanus, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*,
Dacus oleae, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..
20 Aus der Klasse der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus*
siro, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,
Phyllocoptura oleivora, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp.,
Hyalomma spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp.,
Tarsonemus spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.,
25 *Hemitarsonemus* spp., *Brevipalpus* spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus*
similis, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera*
spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp.,
30 *Trichodorus* spp., *Bursaphelenchus* spp..

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaeren oder nicht schützbaeren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiernmitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiernmittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

- Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon,
Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloro-
picrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol,
5 Cyprodinil, Cyprofuram,
- Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran,
Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol,
Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrrithione, Ditalimfos, Dithianon,
10 Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,
- Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,
- Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil,
15 Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon,
Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol,
Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid,
Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis,
Furmecyclox,
20 Guazatin,
- Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
- 25 Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat,
Iodocarb, Ipcnazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan,
Isovaledione,
- Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfer-
30 naphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-
Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

5

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthin,

10

Paclobutrazol, Penfurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

15

Quinconazol, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

20

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol,

25

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

30

Dagger G,

OK-8705,

OK-8801,

5 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-
triazol-1-ethanol;

10

(5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
(E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

15

{2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-
isopropylester

1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,

1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,

20

1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,

1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,

1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,

1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,

1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,

25

2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,

2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropanocarboxamid,

2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,

2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,

2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,

30

2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,

2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,

- 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-α-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
2-Aminobutan,
2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
5 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
2-Phenylphenol(OPP),
3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
10 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
15 8-Hydroxychinolinsulfat,
9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-
20 hydrochlorid,
Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
Kaliumhydrogencarbonat,
Methantetrathiol-Natriumsalz,
Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
25 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
30 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

- 64 -

N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,
N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
5 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,
S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
10 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,
4-[3,4-Dimethoxyphenyl]-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

Bakterizide:

15 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin,
Ochthilidon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam,
Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

20

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb,
Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin,
Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

25

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis,
Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb,
Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin,
Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin,
Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

30

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap,
Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron,
Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-
Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine,
5 Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin,
Cypermethrin, Cyromazine,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon,
Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan,
10 Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

Eflusilate, Enamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopffhora spp.,
Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

15 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim,
Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate,
Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocylthrin, Flucyclohexuron, Flucythrinate,
Flufenoxuron, Flumethrin, Flutendazole, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan,
Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,
20 Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

25 Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

Kempolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,

5

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

10

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

15

Quinalphos,

Ribavirin

20

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,

25

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temvinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Thetacypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

30

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

5 (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)-
methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat

(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat

10 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-
imin

2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol

2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion

2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

15 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

3-Methylphenyl-propylcarbamate

4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol

4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-
3(2H)-pyridazinon

20 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-
pyridazinon

4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon

Bacillus thuringiensis strain EG-2348

Benzoessäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid

25 Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-
ester

[3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid

Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamate

30 N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin

N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin

N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

5 N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid

3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-benzol

10

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

15

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

20

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

25

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

30

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile
5 behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

10

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-
15 Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

20

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß
verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte,
25 Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

30

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gen-

technologische Modifikation genetisches Material erhalten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Mais-sorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den

Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie

5 Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotæa spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp.,

10 Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

15

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

20

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattella germanica, Supella spp..

25

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodoros spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

30

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes

spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

5 Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinet, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

15 Kaloterme flavicollis, Cryptoterme brevis, Heteroterme indicola, Reticuliterme flavipes, Reticuliterme santonensis, Reticuliterme lucifugus, Mastoterme darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptoterme formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

20 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden
25 Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

5

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

10

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittel, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

15

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

20

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

25

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

30

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische

organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

5 Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz
10 bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

15 Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

20 Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis
25 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel- (gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vor-
30 beugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron,

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluamid, Tolyfluamid,

3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

5 Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

10 Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorphia (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorphia (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

15 Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

20 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

25 Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis-(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinncchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinncchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinncfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdi-
30 methyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-

Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zink-oxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

5

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

10

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

15

2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

20

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolyfluanid und Azole wie

25

Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb; oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

30

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Di-

methythiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyl-distannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

5

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

10

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

15

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

20

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

25

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-

30

Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* ssp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp..

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus* spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

5 Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. *Acheta domesticus*.

10 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Kaloterme* spp., *Reticuliterme* spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

15 Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

20 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysozona pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

25 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

30

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

- 5 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

10

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

15

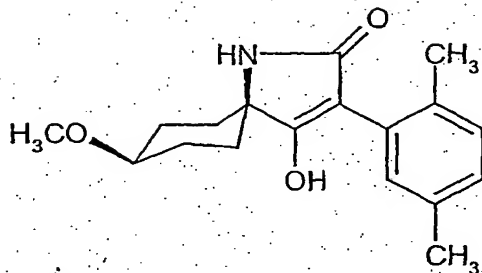
Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäcken und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

20

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel (I-a-1)



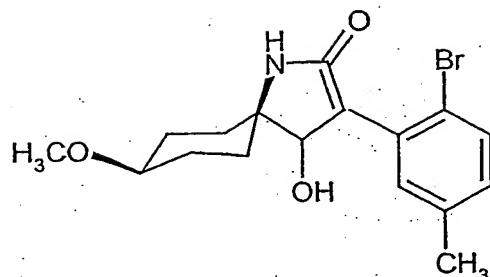
Verfahren A:

Eine Lösung von 53,3 g (0,16 Mol) der Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel (II-1) (99 %ig, cis/trans 97:3) in 160 ml Dimethylformamid (DMF) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus 30 %iger methanolischer NaOMe-Lösung (72 g, 0,4 Mol) in 240 ml DMF (wobei das Methanol vorher vollständig abdestilliert wird) getropft.

Das Reaktionsgemisch wird auf 60°C erwärmt und 4 h bei 60°C gerührt.

Das bei der Reaktion gebildete Methanol wird im schwachen Vakuum abdestilliert. Anschließend wird bei 50 - 60°C eine Mischung aus 32 %iger Salzsäure (96 ml) und 960 ml Wasser zugetropft. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff wird abgesaugt, 2 x mit je 200 ml Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 44,16 g (91,6 % der Theorie), Fp. 224 - 228°C

Beispiel (I-a-2)Verfahren E:

5

1,75 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-c-2) werden in 5 ml Ethanol vorgelegt und bei Raumtemperatur 0,5 g NaOH in 4 ml Wasser zugetropft. Man rührt bei 40-50°C und verfolgt die Reaktion dünnschichtchromatographisch.

10

Bei Reaktionsende wird das Ethanol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser auf 10 ml Volumen aufgefüllt. Man säuert bei 0 - 10°C mit konzentrierter Salzsäure an, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn.

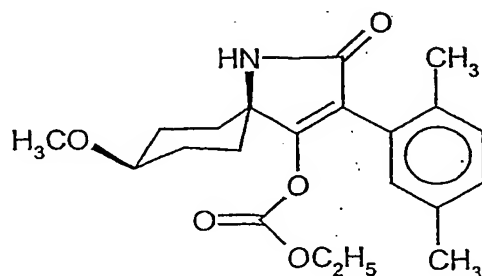
Ausbeute: 1,35 g (92 % der Theorie), Fp. 274°C.

15

In Analogie zu Beispiel (I-a-2) erhält man nach Verfahren E Beispiel (I-a-1) mit einem Schmelzpunkt von 226°C.

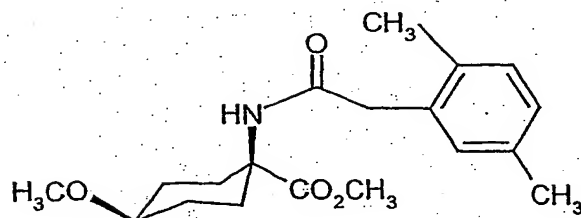
Beispiel (I-c-1)

20



Verfahren C

3,02 g (10 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-a-1) und 1,21 g (12 mmol) Triethylamin werden in 20 ml Chlorbenzol vorgelegt. Bei 60 - 65°C wird dann eine Lösung von 1,14 g (10,5 mmol) Chlorameisensäureethylester in 8 ml Chlorbenzol zugegeben. Man rührt 4 h bei 60 - 65°C. Bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit 20 ml Chlorbenzol verdünnt, mit 20 ml Wasser, 20 ml 5 %iger Natronlauge und schließlich mit 10 ml gesättigter wässriger NaCl-Lösung ausgeschüttelt, die organische Phase wird getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 3,88 g Rohprodukt. Davon wurden 1,523 g aus 15 ml Methylcyclohexan umkristallisiert. Dabei wurde 1,437 g Produkt erhalten, womit sich für die Gesamtmenge an I-c-1 eine Ausbeute von 3,72 g errechnet. Bezogen auf eine Reinheit von 99,6 % ergibt sich eine Ausbeute von 3,68 g (\approx 98,6 % d. Theorie), Fp. 142 - 143°C

Beispiel (II-1)

107 g (0,43 Mol) cis-4-Methoxy-cyclohexan-1-amino-carbonsäure-methylesterhydrochlorid (WO 02/02532, Bsp. 15) und 221 g (1,6 Mol) Kaliumcarbonat werden in 370 ml Acetonitril vorgelegt.

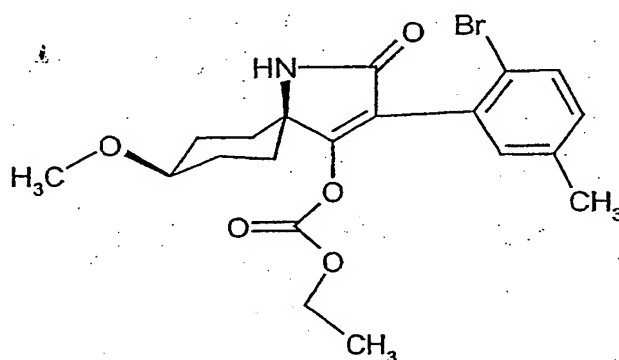
Bei 5 - 10°C wird eine Lösung von 75,1 g (0,4 Mol) 2,5-Dimethylphenyllessigsäurechlorid in 140 ml Acetonitril zugegeben.

- 88 -

Anschließend rührt man 3 h bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird dann zu 2 l Eiswasser gegeben. Man rührt ca. 1 h und saugt den Niederschlag ab, der 3 mal mit je 150 ml Wasser gewaschen und dann getrocknet wird.

5 Ausbeute: 131 g (98,2 % der Theorie), Fp. 101 - 102°C

Beispiel (I-c-2)



Verfahren D

24,68 g der Verbindung gemäß des Beispiels (I-1-a-28) (WO 98/05638) in 560 ml wasserfreiem Dichlormethan werden mit 9,4 ml (67 mmol) Triethylamin versetzt und bei 0 - 10°C werden 6,7 ml (67 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 56 ml
15 wasserfreiem CH₂Cl₂ zugetropft.

Man rührt bei Raumtemperatur unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle.

Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel abdestilliert und zweimal mit 500 ml
20 0,5 N NaOH-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Essigsäureethylester 3:1)

Ausbeute: 9,82 g (33 % der Theorie), Fp. 159°C.

- 89 -

Das nach dem Verfahren D gewonnene cis-Isomer (I-c-2) (9,82 g) wird nochmals säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Aceton 5:1 gereinigt.

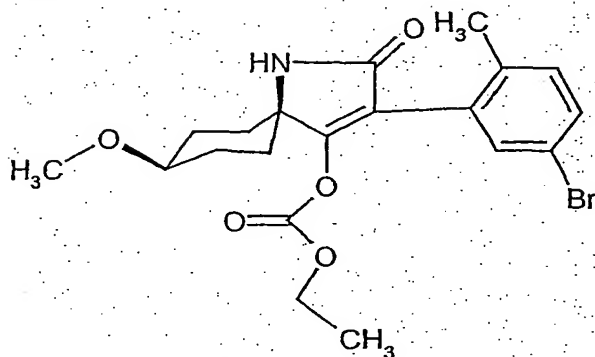
Ausbeute: 4,24 g (14 % der Theorie), Fp. 164°C.

5

In Analogie zu Beispiel (I-c-2) erhält man nach Chromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Aceton 5:1 Beispiel (I-c-1) mit einem Schmelzpunkt von 144°C.

10

Beispiel (I-c-4)



Verfahren D

0,8 g eines cis/trans Isomerengemisch (ca. 81:18) der Verbindung gemäß Beispiel I-1-c-32 aus WO98/05638 wurden an Kieselgel mit Methylenchlorid/Essigsäureethylester, 2:1 als Laufmittel chromatographiert.

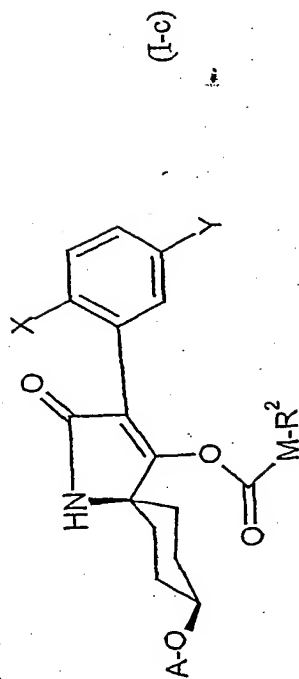
15

Ausbeute: 0,51 g Fp. 160°C

Reinheit HPLC (Flächenprozent) > 99 %.

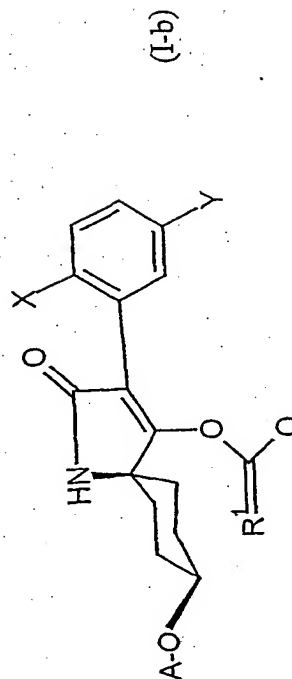
20

In Analogie zu den Beispielen (I-c-1) und (I-c-2) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung und Isolierung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-c)



Bsp.-Nr.	X	Y	A	M	R ²	Fp °C
I-c-3	Br	CH ₃	CH ₃	O	C ₅ H ₅ -CH ₂ -	171

In Analogie zu den Beispielen (I-c-1) und (I-c-2) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung und Isolierung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-b)



Bsp.-Nr.	X	Y	A	R ¹	Fp °C
I-b-1	Br	CH ₃	CH ₃		205
I-b-2	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	159

Beispiel A**Aphis gossypii-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Baumwollblätter (*Gossypium hirsutum*), die stark von der Baumwollblattlaus (*Aphis gossypii*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

20

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 92 -

Tabelle A
pflanzenschädigende Insekten
Aphis gossipii-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 ^d
	Beispiel I-1-c-4		
10	bekannt aus WO98/05638	40	70
	Beispiel I-c-1		
15	erfindungsgemäß	20	90

20

Beispiel BHeliothis virescens-Test

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Sojabtriebe (*Glycine max*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit *Heliothis virescens*-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 94 -

Tabelle B
pflanzenschädigende Insekten
Heliothis virescens-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 ^d
10	Beispiel I-1-c-22 bekannt aus WO98/05638	500	65
15	Beispiel I-c-2 erfindungsgemäß	500	100
20			

Beispiel C**Phaedon-Larven-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 96 -

Tabelle C
pflanzenschädigende Insekten
Phaedon-Larven-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
10	Beispiel I-1-c-4		
		100	90
		10	0
	bekannt aus WO98/05638		
15	Beispiel I-c-1		
		100	100
		20	80
20	erfindungsgemäß		

Beispiel D**Plutella-Test (resistenter Stamm)**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*/resistenter Stamm) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

20 Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 98 -

Tabelle D
pflanzenschädigende Insekten
Plutella-Test (resistenter Stamm)

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 ^d
10	Beispiel I-1-c-22		
	bekannt aus WO98/05638	4	75
15	Beispiel I-c-2		
	erfindungsgemäß	4	100

Beispiel E**Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 100 -

Tabelle E
pflanzenschädigende Milben
Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
Beispiel I-1-a-28		
bekannt aus WO98/05638	1	0
Beispiel I-a-2		
erfindungsgemäß	0,8	80

Beispiel F**Myzus-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

20

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 102 -

Tabelle F
pflanzenschädigende Insekten
Myzus-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6 ^d
	Beispiel I-1-c-32 bekannt aus WO 98/05638	10	20
10	Beispiel I-c-4 erfindungsgemäß	4	50
15	Beispiel I-1-b-47 bekannt aus WO 98/05638	100	60
20	Beispiel I-b-1 erfindungsgemäß	100	80

Beispiel G**Phaedon-Larven-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

20

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 104 -

Tabelle G
pflanzenschädigende Insekten
Phaedon-Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
Beispiel I-1-a-4 bekannt aus WO 98/05638	100	0
Beispiel I-a-1 erfindungsgemäß	100	100
Beispiel I-1-c-32 bekannt aus WO 98/05638	100	0
Beispiel I-c-4 erfindungsgemäß	100	25

Beispiel H**Spodoptera frugiperda-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

20

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 106 -

Tabelle H
pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera frugiperda-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
Beispiel I-1-a-4 bekannt aus WO 98/05638	100	35
Beispiel I-a-1 erfindungsgemäß	100	50
Beispiel I-1-c-32 bekannt aus WO 98/05638	100	0
Beispiel I-c-4 erfindungsgemäß	100	20
Beispiel I-1-c-39 bekannt aus WO 98/05638	1000	80
Beispiel I-c-3 erfindungsgemäß	500	100
Beispiel I-1-b-47 bekannt aus WO 98/05638	100	0
Beispiel I-b-1 erfindungsgemäß	100	60

Beispiel I**Tetranychus-Test (OP-resistent/Spritzbehandlung)**

Lösungsmittel: 78 Gewichtsteile Aceton
5 1,5 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 0,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

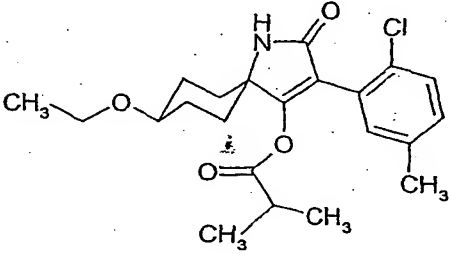
15 Bohnenblattscheiben (*Phaseolus vulgaris*), die von allen Stadien der gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

20 Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 108 -

Tabelle I
pflanzenschädigende Milben
Tetranychus-Test (OP-resistent/Spritzbehandlung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 4 ^d
	100	70
Beispiel I-1-b-2 erfindungsgemäß	100	100

Beispiel J**Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)**

5. Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

20 Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

- 110 -

Tabelle J

pflanzenschädigende Milben

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

5

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
Beispiel I-1-c-32, bekannt aus WO 98/05638	10	30
Beispiel I-c-4 erfindungsgemäß	4	40

Beispiel K

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten – Behandlung transgener Pflanzen

5 Testinsekt: Diabrotica balteata – Larven im Boden

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

20 Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen
25 Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

Beispiel L

Heliothis virescens – Test – Behandlung transgener Pflanzen

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

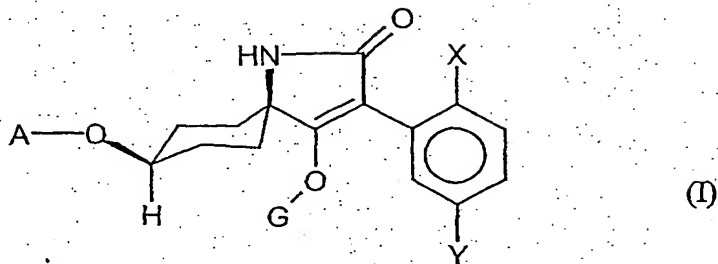
10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe Heliothis virescens besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



in welcher

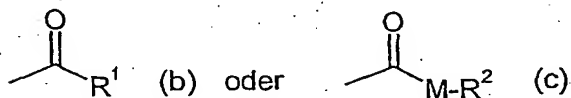
X für Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy steht,

wobei nur einer der Reste X oder Y für Halogenalkyl oder Halogenalkoxy stehen darf,

A für C₁-C₆-Alkyl steht,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



steht,

worin

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl oder für Thienyl steht,

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

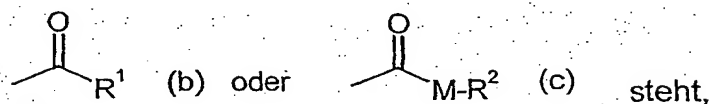
X für Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy steht,

Y für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methoxy, Methyl, Ethyl, Propyl, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy steht,

wobei nur einer der Reste X oder Y für Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen darf,

A für C₁-C₆-Alkyl steht,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl oder für Thienyl steht,

R² für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

- 116 -

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

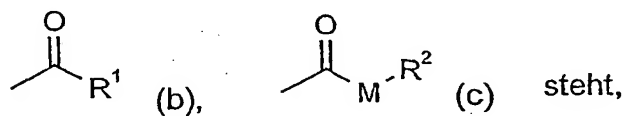
X für Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Difluormethoxy steht,

Y für Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy steht,

wobei nur einer der Reste X oder Y für Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Difluormethoxy stehen darf,

A für C₁-C₄-Alkyl steht,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl,

C₁-C₂-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Methyl, oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt ist,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder für Thienyl steht,

R² steht für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, für C₅-C₆-Cycloalkyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht.

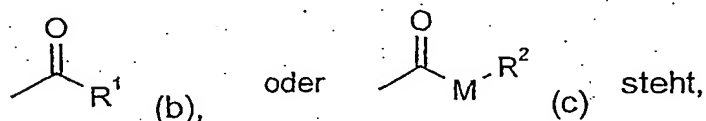
4: Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

X für Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl steht,

Y für Chlor, Brom oder Methyl steht,

A für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Isobutyl steht,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl, jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

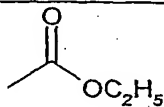
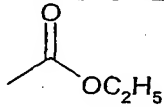
für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder für Thienyl steht,

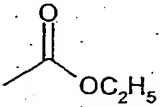
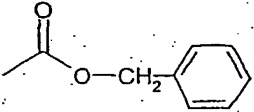
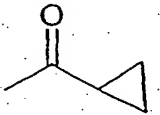
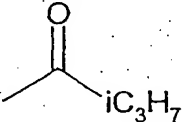
R² steht für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₃-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl,

für Cyclopentyl oder Cyclohexyl

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht.

5. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher die Substituenten die in der Tabelle angegebene Bedeutungen haben.

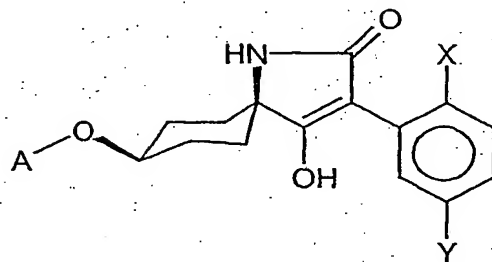
X	Y	A	G
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
Br	CH ₃	CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	
Br	CH ₃	CH ₃	

X	Y	A	G
CH ₃	Br	CH ₃	
Br	CH ₃	CH ₃	
Br	CH ₃	CH ₃	
Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Erhalt von

5

(A) Verbindungen der Formel (I-1-a)



(I-1-a)

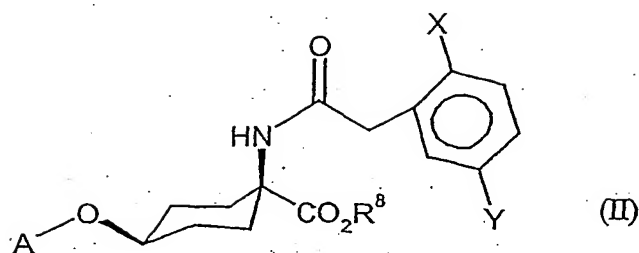
in welcher

10

A, X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (II).

- 120 -



in welcher

A, X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben,

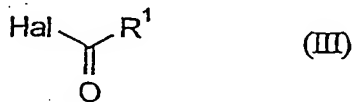
und

R^8 für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(B) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, R^1 , X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben,

α) mit Säurehalogeniden der Formel (III)



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

- 121 -

oder

B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV)



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt;

(C) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, R², M, X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V)

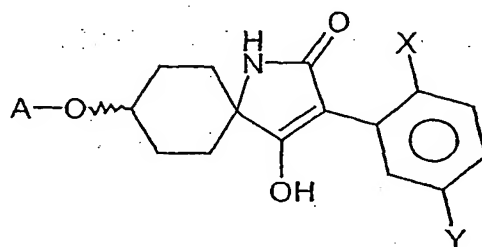


in welcher

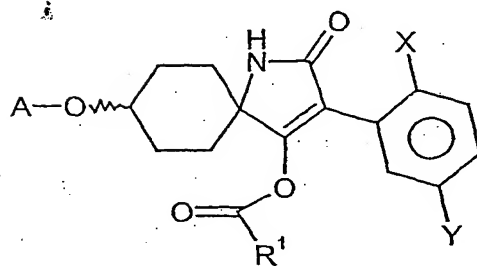
R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt;

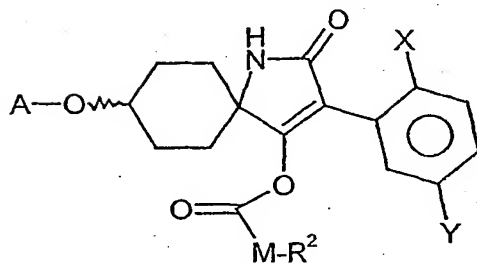
- (D) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-a) bis (I-c) cis/trans Isomerengemische der Formeln (I-a') bis (I-c')



(I-a')



(I-b')



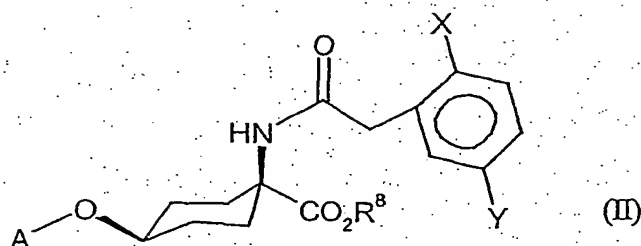
(I-c')

in welchen

A, X, Y, M, R¹ und R² die oben genannte Bedeutung haben mit physikalischen Trennprozessen wie beispielsweise durch Säulenchromatographie oder fraktionierte Kristallisation trennt,

- (E) Verbindungen der Formel (I-a), Verbindungen der Formeln (I-b) oder (I-c), in welchen A, M, X, Y, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben, beispielsweise mit wässrigen Basen hydrolysiert und anschließend ansäuert.

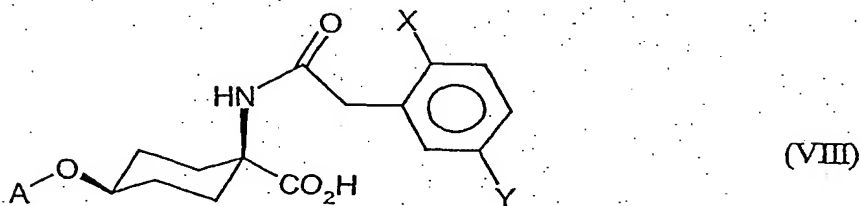
7. Verbindungen der Formel (II)



in welcher

A, X, Y und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

8. Verbindungen der Formel (VIII)



in welcher

A, X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben.

9. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

10. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.

11. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.
- 5 12. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
- 10 13. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

EP 03/06980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D207/38 A01N43/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 01 74770 A (DREWES MARK WILHELM ;ERDELEN CHRISTOPH (DE); FEUCHT DIETER (DE); L) 11 October 2001 (2001-10-11) cited in the application abstract page 159 -page 160; examples page 155; examples Formel II page 78 page 78, line 1 - line 5 Formel XIII page 75 page 62; table 14 page 7, last paragraph claims</p> <p>----- -/-</p>	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 2003

Date of mailing of the international search report

16/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stix-Malaun, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

/EP 03/06980

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 05638 A (ERDELEN CHRISTOPH ;LIEB FOLKER (DE); SCHNEIDER UDO (DE); BAYER AG) 12 February 1998 (1998-02-12) cited in the application abstract page 99 -page 100; examples page 93 -page 96; examples page 92; examples page 37 -page 38; examples page 4, last paragraph claims	1-13
P, X	WO 03 029213 A (DREWES MARK WILHELM ;ERDELEN CHRISTOPH (DE); FEUCHT DIETER (DE); F) 10 April 2003 (2003-04-10) Formel (II-1)-(II-3) page 128; claim 18 page 83 -page 84; examples page 3, paragraph 2 abstract	1-13
A	WO 02 37963 A (ERDELEN CHRISTOPH ;BAYER AG (DE); FISCHER REINER (DE)) 16 May 2002 (2002-05-16) claim 1 examples claim 5	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06980

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0174770	A	11-10-2001	DE 10016544 A1	11-10-2001
			AU 4421501 A	15-10-2001
			BR 0109750 A	25-02-2003
			CA 2404868 A1	30-09-2002
			CN 1431996 T	23-07-2003
			WO 0174770 A1	11-10-2001
			EP 1280770 A1	05-02-2003
WO 9805638	A	12-02-1998	DE 19716591 A1	05-03-1998
			AU 726090 B2	02-11-2000
			AU 3770697 A	25-02-1998
			BR 9711024 A	17-08-1999
			CN 1232450 A	20-10-1999
			DE 59709923 D1	28-05-2003
			DK 915846 T3	11-08-2003
			WO 9805638 A2	12-02-1998
			EP 1277749 A1	22-01-2003
			EP 1277733 A1	22-01-2003
			EP 1277751 A1	22-01-2003
			EP 1277734 A1	22-01-2003
			EP 1277735 A1	22-01-2003
			EP 0915846 A2	19-05-1999
			JP 2000516918 T	19-12-2000
			KR 2000029671 A	25-05-2000
			NZ 334028 A	24-11-2000
			PL 331585 A1	19-07-1999
			TR 9900239 T2	22-03-1999
			US 6504036 B1	07-01-2003
			US 6114374 A	05-09-2000
			US 6596873 B1	22-07-2003
			US 6255342 B1	03-07-2001
			US 2002010204 A1	24-01-2002
			ZA 9706915 A	10-02-1998
			HU 0001833 A2	28-08-2000
WO 03029213	A	10-04-2003	DE 10146910 A1	10-04-2003
			WO 03029213 A1	10-04-2003
WO 0237963	A	16-05-2002	DE 10055941 A1	23-05-2002
			AU 2480702 A	21-05-2002
			BR 0115265 A	12-08-2003
			CA 2428101 A1	07-05-2003
			WO 0237963 A1	16-05-2002
			EP 1335648 A1	20-08-2003

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06980

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D207/38 A01N43/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 01 74770 A (DREWES MARK WILHELM ;ERDELEN CHRISTOPH (DE); FEUCHT DIETER (DE); L) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 159 -Seite 160; Beispiele Seite 155; Beispiele Formel II Seite 78 Seite 78, Zeile 1 - Zeile 5 Formel XIII Seite 75 Seite 62; Tabelle 14 Seite 7, letzter Absatz Ansprüche</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stix-Malaun, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 05638 A (ERDELEN CHRISTOPH ;LIEB FOLKER (DE); SCHNEIDER UDO (DE); BAYER AG) 12. Februar 1998 (1998-02-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 99 -Seite 100; Beispiele Seite 93 -Seite 96; Beispiele Seite 92; Beispiele Seite 37 -Seite 38; Beispiele Seite 4, letzter Absatz Ansprüche	1-13
P,X	WO 03 029213 A (DREWES MARK WILHELM ;ERDELEN CHRISTOPH (DE); FEUCHT DIETER (DE); F) 10. April 2003 (2003-04-10) Formel (II-1)-(II-3) Seite 128; Anspruch 18 Seite 83 -Seite 84; Beispiele Seite 3, Absatz 2 Zusammenfassung	1-13
A	WO 02 37963 A (ERDELEN CHRISTOPH ;BAYER AG (DE); FISCHER REINER (DE)) 16. Mai 2002 (2002-05-16) Anspruch 1 Beispiele Anspruch 5	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06980

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0174770	A	11-10-2001	DE 10016544 A1	11-10-2001
			AU 4421501 A	15-10-2001
			BR 0109750 A	25-02-2003
			CA 2404868 A1	30-09-2002
			CN 1431996 T	23-07-2003
			WO 0174770 A1	11-10-2001
			EP 1280770 A1	05-02-2003
WO 9805638	A	12-02-1998	DE 19716591 A1	05-03-1998
			AU 726090 B2	02-11-2000
			AU 3770697 A	25-02-1998
			BR 9711024 A	17-08-1999
			CN 1232450 A	20-10-1999
			DE 59709923 D1	28-05-2003
			DK 915846 T3	11-08-2003
			WO 9805638 A2	12-02-1998
			EP 1277749 A1	22-01-2003
			EP 1277733 A1	22-01-2003
			EP 1277751 A1	22-01-2003
			EP 1277734 A1	22-01-2003
			EP 1277735 A1	22-01-2003
			EP 0915846 A2	19-05-1999
			JP 2000516918 T	19-12-2000
			KR 2000029671 A	25-05-2000
			NZ 334028 A	24-11-2000
			PL 331585 A1	19-07-1999
			TR 9900239 T2	22-03-1999
			US 6504036 B1	07-01-2003
			US 6114374 A	05-09-2000
			US 6596873 B1	22-07-2003
			US 6255342 B1	03-07-2001
			US 2002010204 A1	24-01-2002
			ZA 9706915 A	10-02-1998
			HU 0001833 A2	28-08-2000
WO 03029213	A	10-04-2003	DE 10146910 A1	10-04-2003
			WO 03029213 A1	10-04-2003
WO 0237963	A	16-05-2002	DE 10055941 A1	23-05-2002
			AU 2480702 A	21-05-2002
			BR 0115265 A	12-08-2003
			CA 2428101 A1	07-05-2003
			WO 0237963 A1	16-05-2002
			EP 1335648 A1	20-08-2003

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)